

STICKSTOFF-FREIE PHENANTHREN-DERIVATE AUS DEM RHIZOM VON TAMUS COMMUNIS L.[†]

J. Reisch, M. Báthory, K. Szendrei, E. Minker und I. Novák

Institut für pharmazeutische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster/W.,
Pharmakognostisches Institut und Pharmakologisches Institut der Medizinischen Universität
Szeged (Ungarn)

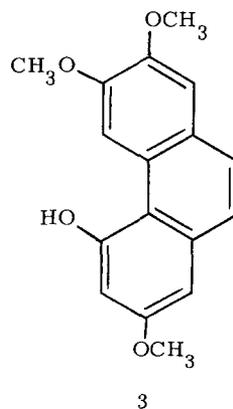
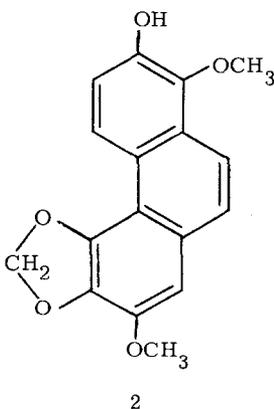
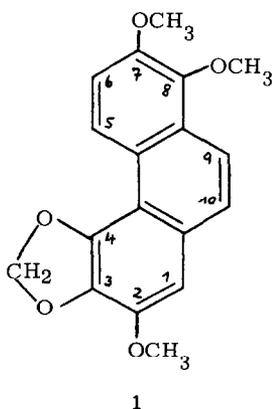
(Received in Germany 25 November 1968; received in UK for publication 2 December 1968)

Der Lipoid-Extrakt des luftgetrockneten Rhizoms von *Tamus communis* enthält eine Anzahl tiefviolett-fluoreszierender, lichtempfindlicher Inhaltsstoffe. Durch kombinierte Säulen- und Dickschichtchromatographie konnten bisher vier dieser Verbindungen (Arbeitsbezeichnungen: Ta I, Ta IV, Ta V u. Ta VI) rein dargestellt werden (1).

- Ta I: Schmp.: 151-2° (Egester); MG 312 (M. s.) C₁₈H₁₆O₅;
Chlf.
 λ_{\max} : 375;357;342;317;306 nm (log ϵ : 3,70;3,64;3,37;3,98;4,15)
KMR⁺⁺: 4,0s (6H) (2 CH₃O-); 4,07s (3H) (CH₃O-); 6,2s (2H) (-OCH₂O-); 7,1s (1H)H₁;
7,3d (1H) (J=9cps)H₆; 7,58s (1H)H₉ bzw. H₁₀; 7,63s (1H)H₁₀ bzw. H₉;
9,17d (1H) (J=9cps)H₅.
- Ta IV: Schmp.: 160-1° (Me.); MG 298 (M. s.) C₁₇H₁₄O₅;
Chlf.
 λ_{\max} : 373;355;339;320;308 nm (log ϵ : 3,75;3,66;3,34;3,86;3,98)
KMR: 4,0s (3H) (CH₃O-); 4,1s (3H) (CH₃O-); 6,21s (2H) (-OCH₂O-); 7,13s (1H)H₁;
7,3d (1H) (J=9cps)H₆; 7,67 br. s. (2H)H₉, H₁₀; 9,1d (1H) (J=9cps)H₅.
- Ta V: Schmp.: 182-3° (Me.); MG 314 (M. s.) C₁₈H₁₈O₅;
Chlf.
 λ_{\max} : 364;347;330;309;295 nm (log ϵ : 3,23; 3,15;2,81;4,02;4,03)
- Ta VI: Schmp.: 175-2° (Me.); MG 284 (M. s.) C₁₇H₁₆O₄;
Chlf.
 λ_{\max} : 362;345;328;306;293 nm (log ϵ : 3,70;3,58;3,36;3,86;4,03)
KMR: 4,0s (3H) (CH₃O-); 4,15s (6H) (2 CH₃O-); 6,7d (1H) (J=2cps)H₃; 6,85d (1H) (J=2cps)H₁; 7,3s (1H)H₈; 7,5s (2H)H₉, H₁₀; 9,0s (1H)H₅.

Wie sich aus den spektralen Daten ergibt, sind die vier beschriebenen Inhaltsstoffe Phenanthren-Abkömmlinge. Ta IV, Ta V und Ta VI enthalten je eine phenolische Hydroxyl-Gruppe. Ta IV und Ta V sind mit ätherischer Diazomethanlösung methylierbar. Aus Ta IV entsteht hierbei Ta I. Über die Feinstruktur von Ta V und seinem Methylierungsprodukt soll später berichtet werden. Ta VI reagiert nur sehr langsam mit Diazomethan. Ein derartiges Reaktionsverhalten weist auf eine kryptophenolische Hydroxy-Gruppe im Molekül hin. Nach den aufgeführten Daten kommt Ta VI somit die Struktur 3 zu. Bei den für Ta I (Formelbild: 1) und Ta IV (Formelbild: 2) vorgeschlagenen Strukturen wurden auch biogenetische Überlegungen berücksichtigt.

Natürlich vorkommende stickstoff-freie Phenanthren-Derivate sind u. W. noch nicht beschrieben worden. Eine nahe biogenetische Verwandtschaft dieser Verbindungen mit stickstoffhaltigen Phenanthren-Abkömmlingen ist wahrscheinlich. Ob ihre Biosynthese analog verläuft, wie es Spenser und Tiwari (2) für die Aristolochiasäure postuliert haben, soll durch Tracer-Technik untersucht werden. Die Bildung der Substanzen aus labilen Vorstufen bei der Aufarbeitung der Droge kann ausgeschlossen werden, da sie sich durch DC im frischen Rhizom nachweisen lassen.



- (+) 22. Mitt.: Studien auf dem Gebiet der Naturstoffchemie; 21. Mitt.: J. Reisch, K. Szendrei, E. Minker u. I. Novák, *Planta Medica*, im Druck
 (++) Varian A60, DCCl_3 , TMS=O ppm (ext. standard), s=Singulett, d=Doublett
 (1) K. Szendrei, I. Novák, M. Báthory, E. Minker, M. Koltai, J. Reisch u. G. Buzás, *Pharmazie* 23, 211 (1968)
 (2) I. D. Spenser u. H. P. Tiwari, *Chem. Comm.* 1966, 55